

**TETRAFLUOROETHYLENE-HEXAFLUOROPROPYLENE COPOLYMER REFORMED
WITH PERFLUOROPROPYL VINYL ETHER**

Patent number: JP62192411
Publication date: 1987-08-24
Inventor: DANIERU EDOWAADO MAKUDAAMOTSUT;
SUTANREI PIIKAASUKI
Applicant: DU PONT
Classification:
- **international:** C08F214/26; C08F214/28; C08F216/14
- **european:**
Application number: JP19870031649 19870216
Priority number(s): US19860830850 19860218

Abstract not available for JP62192411

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

JP62192411

Publication Title:

TETRAFLUOROETHYLENE-HEXAFLUOROPROPYLENE
REFORMED WITH PERFLUOROPROPYL VINYL ETHER

COPOLYMER

Abstract:

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

This Patent PDF Generated by Patent Fetcher(TM), a service of Patent Logistics, LLC

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - <http://www.sughrue.com>

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-192411

⑬ Int. Cl.⁴
 C 08 F 214/26
 // C 08 F 216/14
 (C 08 F 214/26
 214:28
 216:14)

識別記号

MK Q
 MK Z

庁内整理番号

7602-4J
 8620-4J

⑬ 公開 昭和62年(1987)8月24日

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 ペルフルオロプロピルビニルエーテルで改質したテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体

⑮ 特 願 昭62-31649

⑯ 出 願 昭62(1987)2月16日

優先権主張 ⑰ 1986年2月18日 ⑱ 米国(US) ⑲ 830850

⑳ 発 明 者 ・ ダニエル・エドワード・マクダーモット アメリカ合衆国ウエストバージニア州26101 パーカースバーグ・レイクドライブ 29

㉑ 発 明 者 スタンレイ・ピーカー アメリカ合衆国オハイオ州45750 マリエッタ・ブレントウツドストリート 111

㉒ 出 願 人 イー・アイ・デュボン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン・マーケットストリート 1007

㉓ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

明 細 書

1 発明の名称

ペルフルオロプロピルビニルエーテルで改質したテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体

2 特許請求の範囲

1. a) テトラフルオロエチレン、

b) 9ないし17重量%のヘキサフルオロプロピレン、及び

c) 0.2ないし2重量%のペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)

から成ることを特徴とするペルフルオロ化された三元共重合体組成物。

3 発明の詳細な説明

発明の技術的背景

テトラフルオロエチレン(TFE)及びヘキサフルオロプロピレン(HFP)の共重合体は多年にわたり市販されてきた。該共重合体(下文ではしばしばTFE/HFPと称する)は高温における安定性、耐薬品性及び優れた電気的性質を有するこ

とによって著名である。同様にTFEとペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)との共重合体(下文ではTFE/PPVEと称する)はTFE/HFPの総ての好ましい性質を有し、更にTFE/HFPよりも一層高い温度で長期間にわたって使用できる。TFE、HFP及びPPVEの三元共重合体はTFE/HFP及びTFE/PPVEの中間の高温的性質、例えば引っ張り強度を有している。

TFE/HFPの主な用途は、特殊な設計のダイを用いて高温で作動する押出機によって、迅速に移動する電線上に溶融した共重合体を塗布することにより製造される電線及びケーブルの絶縁物及び外被のようなものである。電線被覆作業システムの速度を最大にするためには、溶融重合体の粘度は、押出し速度を最大にするために出来るだけ低い方が有利である。しかしTFE/HFP又はTFE/PPVE重合体の溶融粘度(MV)を低くすると、MIT曲げ亀裂寿命(flex life)によって都合良く測定できる応力亀裂抵抗(SCR)も又低

下する。亀裂抵抗が低いこと、冷却後恐らく数年たった後に電線又はケーブルの絶縁に亀裂が生じる結果を招くことによって明示される。SCRはタンクの内張り及びバルブ、管材料、フィルム等のようなTFE/HFPの他の重要な用途に対しても同様に重要である。

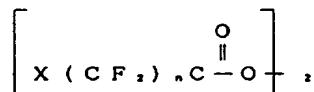
同じMVでTFE/HFPの応力亀裂抵抗を増大させるか、又は反対にSCRを高い水準に保ちながら一層速く押出しすることができるようにTFE/HFPのMVを低下させることは極めて利益あることと思われる。

発明の要約

以上の目的はTFE/HFP重合体中に0.2ないし2%のPPVEを組み込むことによって達成される。その結果得られるTFE/HFP/PPVEの三元共重合体は、従来かような三元共重合体において得られたよりも少ないPPVE含量のものを提供する。HFP含量は9ないし17重量%である。本発明の三元共重合体はTFE/HFP共重合体よりも著しく高い応力亀裂抵抗

次いで所望量のヘキサフルオロプロピレンを添加して、オートクレーブを所望の反応温度に加熱する；該温度は通常は45℃-65℃であるが、時により30℃-80℃である。反応器を次いでテトラフルオロエチレンで加圧する。反応は約0.3から3.4MPaの圧力で行うことができる。次いで開始剤を添加する。

開始剤は溶剤に可溶で、使用される反応温度で高い活性を有しているものでなければならない。下記式



但し XはH又はFであり、nは1-10の整数である、

のフルオロカーボンアシルペルオキシドが好適である。好適な開始剤はビス(ペルフルオロプロピオニル)ペルオキシドである。好適には開始剤の溶液はその最初の装填後、少なくともその分解速度に等しい速度で反応器中に連続的に注入される。反応混合物中の開始剤の濃度は普通0.5×

抗を有している。

発明の説明

本発明の三元共重合体は米国特許第3,528,954号及び第4,029,868号に記載された非水重合法によって製造することができる。この方法においては加圧反応器、例えばステンレス鋼オートクレーブが普通使用される。ペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)及び連鎖移動剤を含む溶剤が添加される。通常溶剤は1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン(F-113)であるが、1-4個の炭素原子、及び好適には1-2個の炭素原子を有するクロロフルオロアルカン又はクロロフルオロヒドロアルカンであることができる。例としてCCl₂F₂、CCl₃F、CClF₂H、CCl₂FCCl₂F、CCl₂FCClF₂及びCClF₂CClF₂が含まれる。

連鎖移動剤は好適にはメタノールであるが、2-ヒドロヘptaフルオロプロパン、シクロヘキサン、クロロホルム、イソプロパノール、ジクロロメタン、エタノール等であることができる。

10⁻⁴ないし5×10⁻⁴ g / mlである。

反応時の圧力は反応の間テトラフルオロエチレン単量体を用いて再加圧することにより一定に保たれる。

次いで所望の重合度得られるまで反応を進行させる。次いで反応器の内容物を排出し、乾燥して溶剤を除く。乾燥は普通の方法、例えば加熱空気炉中で乾燥することによって行なわれる。

本発明の三元共重合体は又周知のような水性エマルジョン又は分散重合によっても製造できる。反応混合物は水、単量体、分散剤、遊離基重合開始剤、及び場合により単量体の拡散を促進するための、或いは開始剤を溶解するための反応しないフルオロカーボン相及び低分子量炭化水素のような連鎖移動剤から成っている。20℃ないし140℃の重合温度を使用することができ、1.4-7.0MPaの圧力が通常使用される。HFP及びPPVEを最初に反応器に総て装填することができ、又は総てのHFPを最初に装填し、一方TFEとPPVEの両者は最初に装填され且

つ反応の間中連続的に供給されることが好ましい。反応器の圧力は一般には反応期間の間TFE単量体を供給することにより一定に保たれる。単量体は所望の最終分散固体量(15-50%)に達するまで供給される。反応器中の攪拌機の速度は重合の間一定に保つことができ、或いは単量体の拡散及びそれによる反応速度を調節するため可変とすることができる。

開始剤としては一般に過硫酸アンモニウム又はカリウムのような遊離基開始剤が使用される。分散剤は水性媒体の重量当たり0.01ないし0.5パーセント、好適には0.05ないし0.2パーセントの量で存在する。

溶融粘度はASTM D-1238-52T及びD2116-81法に従い、それを下記のように変更して測定した：シリンダー、オリフィス及びピストンの先端はハynes ステライト(Haynes Stellite)社により製造された耐食性の合金、ハynes ステライト19から出来ている。5.0gの試料を372±1℃に保持された内

による干渉があるので、HFP%の計算に補正を加えなければならない。使用される式は下記の通りである：

$$\text{HFP(重量\%)} = 3.2 \left[\frac{982 \text{ cm}^{-1} \text{ の吸光度}}{2367 \text{ cm}^{-1} \text{ の吸光度}} - (0.1 \times \text{PPVE(重量\%)}) \right]$$

ここに記載された三元共重合体のPPVE含量は1335 cm^{-1} の赤外吸光度と2367 cm^{-1} の赤外吸光度との比の測定によって定量される。1335 cm^{-1} における基線の補正は試料フィルムとはほぼ同じHFP含量と厚さを持つが、PPVEを含まない参照標準フィルムを用いて定量される。計算式は下記の通りである：

$$\text{PPVE(重量\%)} = 2.2 \times \frac{1335 \text{ cm}^{-1} \text{ の吸光度}}{2367 \text{ cm}^{-1} \text{ の吸光度}}$$

ジョー(jaw)の開きが0.25mmであるAST

径9.53mmのシリンダーに装填する。試料をシリンダーに装填した5分後に、直径2.10mm、長さ8.00mmの角形の側面を持ったオリフィスを通して、5.0kgの荷重(ピストン及び分銅により)をかけて押し出す。これは44.8KPaの剪断応力に相当する。Pa-sで示す溶融粘度は、g/minで表した押し出し速度実測値により5317を割った値として計算される。

赤外測定に使用されるフィルムは、350℃で加圧して圧縮成形し、氷水中でフィルムを急冷することにより調製される。厚さ0.1mmのフィルムが使用された。赤外測定はニコレット(Nicolet)5DX型フーリエ変換赤外分光器により行なわれた。赤外法はF¹核磁気共鳴装置によって較正された。

ここに記載された共重合体及び三元共重合体中のHFP含量は982 cm^{-1} における赤外吸光度と2367 cm^{-1} の赤外吸光度との比を測定することにより定量される。三元共重合体の場合は、993 cm^{-1} に吸収極大を有するPPVE吸収帯

M D-2176-63Tに記載されたMIT折り畳み耐久試験機(folding endurance tester)が曲げ亀裂寿命の測定に使用された。測定は厚さ約0.19mmないし0.23mmの氷水急冷フィルムを用いて行なわれた。長さ約90mm、幅12.7mmの試験片を折り曲げ試験機のジョーに締め付けし、1.2kgの荷重を掛ける。MIT折り曲げ試験機は一分間約175サイクルの割合で右へ約135°、左へ約135°の角度でフィルムを折り曲げる。破損までのサイクルの数が機械上のカウンターに記録された。測定は三回繰り返して行なった。三回の測定値の平均を記録した。

溶融点はデュボン(Du Pont)の990型熱分析機(Thermal Analyzer)を用いて示差走査熱量法(Differential Scanning Calorimetry)によって測定された。MIT曲げ亀裂寿命を測定するのに用いたのと同じフィルムから12ないし14mgの試料を採取した。

実施例 1 及び比較実施例 A 及び B

実施例 1

容積36ℓの清潔なステンレス鋼製の、水平な攪拌機付きオートクレーブ中に22.7kgの脱塩水と23gのアンモニウム・ペルフルオロカプリレートを入れた。オートクレーブを閉じ、95℃に加熱し、N₂で4.1MPaの圧力を掛け、漏れを試験した。温度が65℃となるまでオートクレーブを十分に冷却する。オートクレーブを真空とし、テトラフルオロエチレン(TFE)で三回洗浄し再度減圧とした。オートクレーブを30℃に冷却した。次いでオートクレーブに60mlのペルフルオロ(アロビルビニルエーテル)(PPVE)を添加した。攪拌機を始動し、38rpmで回転させた。オートクレーブの温度を95℃に上げた。オートクレーブをヘキサフルオロプロピレン(HFP)で2.9MPaに加圧し、次いでTFEで最終圧力4.1MPaまで加圧した。脱塩水に溶かして新しく調製した0.0088Mの過硫酸アンモニウム溶液を12分間にわたって50ml/minの速度でオートクレーブにポンプ給送した。重合が開始した(70KPaの圧力低下で検出される)

PVE三元共重合体の発泡状態を得た。回転するナイフ状刃を持つ切断機を用いて、この塊を小片に細断した。総ての試験はこうして得られた細断物について行なわれた。

比較実施例 1

容積36ℓの清潔な、ステンレス鋼製の、水平な攪拌機付きオートクレーブ中に22.7kgの脱塩水と23gのアンモニウム・ペルフルオロカプリレートを入れた。オートクレーブを閉じ、95℃に加熱し、N₂で4.1MPaの圧力を掛け、漏れを試験した。温度が65℃となるまでオートクレーブを十分に冷却した。オートクレーブを真空とし、テトラフルオロエチレン(TFE)で三回洗浄し再度減圧とした。攪拌機を始動し、38rpmで回転させた。オートクレーブの温度を95℃に上げた。オートクレーブをヘキサフルオロプロピレン(HFP)で2.9MPaに加圧し、次いでTFEで最終圧力4.1MPaまで加圧した。脱塩水に溶かして新しく調製した0.0074Mの過硫酸カリウム溶液を、12分間にわたって50ml

後、反応期間全体を通じて0.044Mの過硫酸カリウムの溶液を10ml/minの速度でポンプ給送した。又PPVEを反応期間全体にわたって0.2ml/minの速度で添加した。TFEは4.1MPaの一定圧力に保つために反応期間全体にわたって添加され、TFEの添加速度を0.050kg/minに保持するために攪拌機の速度を変化させた。7.93kgのTFEがオートクレーブに添加された後(重合の開始後)、TFE、PPVE及び過硫酸カリウムの添加を総て停止した。攪拌機を止め、オートクレーブのジャケットに冷却水を添加し、反応器のガス抜きを行った。次いでオートクレーブをN₂で洗浄して残留する単量体を除去し、水性分散物をオートクレーブから排出した。

激しく攪拌して分散物を凝固させ、フラフ(fluff)状の三元共重合体を生成させた。フラフ状物を加圧下に絞って部分的に脱水し、次いで150℃で乾燥して残りの水分を除去した。次いでフラフ状物を空気及び水の存在で2時間350-370℃に加熱し、TFE/HFP/P

/minの速度でオートクレーブにポンプ給送した。重合が開始した(70KPaの圧力低下で検出される)後、反応期間全体を通じて0.063Mの過硫酸カリウムの溶液を10ml/minの速度でポンプ給送した。TFEは4.1MPaの一定圧力に保つために反応期間全体にわたって添加され、TFEの添加速度を0.050kg/minに保持するために攪拌機の速度を変化させた。7.93kgのTFEがオートクレーブに添加された後(重合の開始後)、TFE及び過硫酸カリウム溶液の添加を停止した。攪拌機を止め、オートクレーブのジャケットに冷却水を添加し、反応器のガス抜きを行った。次いでオートクレーブをN₂で洗浄して残留する単量体を除き、水性分散物をオートクレーブから排出した。

激しく攪拌して分散物を凝固させフラフ状の共重合体を生成させた。フラフ状物を加圧下に絞って部分的に脱水し、次いで150℃で乾燥して残りの水分を除去した。次いでフラフ状物を空気及び水の存在で2時間350-370℃に加熱し、

T F E / H F P 共重合体 泡状塊を得た。回転するナイフ状刃を持つ切断機を用いて、この塊を小片に細断した。総ての試験はこうして得られた細断物について行なわれた。

実施例 1 の三元共重合体及び比較実施例 A の共重合体の性質は第 1 表に示されている。又米国特許第 4,029,868 号に記載された組成を有する T F E / H F P / P P V E 三元共重合体について得られた性質も、比較実施例 B として同表に含まれている。



第 1 表

実施例	重量%		溶解粘度 ($\times 10^{-3}$ Pa-s)	溶解点 ($^{\circ}$ C)	MIT 曲げ亀裂寿命 (サイクル)
	HFP	PPVE			
実施例 1	12.0	0.7	8.1	260	18,200
比較例 A	11.7	-	8.5	260	6,700
比較例 B	4.1	1.3	10.4	295	9,800

実施例 2 及び比較実施例 C

実施例 2

容積 36 l の清潔な、ステンレス鋼製の、水平な攪拌機付きオートクレーブ中に 22.7 kg の脱塩水と 20 g のペルフルオロカプリレート ($C_8H_{17}F_{17}$)—エタンスルホン酸 (平均 C_{10}) の混合物を水で 450 g に希釈して入れた。オートクレーブを閉じ、95 $^{\circ}$ C に加熱し、 N_2 で 4.1 MPa の圧力を掛け、漏れを試験した。温度が 65 $^{\circ}$ C となるまでオートクレーブを充分に冷却する。オートクレーブを真空とし、テトラフルオロエチレン (T F E) で三回洗浄し再度減圧とした。オートクレーブを 30 $^{\circ}$ C に冷却した。次いでオートクレーブに 60 ml のペルフルオロ (プロピルビニルエーテル) (P P V E) を添加した。攪拌機を始動し、38 rpm で回転させた。オートクレーブの温度を 95 $^{\circ}$ C に上げた。オートクレーブをヘキサフルオロプロピレン (H F P) で 2.9 MPa に加圧し、次いで T F E で最終圧力 4.1 MPa まで加圧した。脱塩水に溶かして新しく調製した 0.01

75 M の過硫酸アンモニウム溶液を 6 分間にわたって 50 ml/min の速度でオートクレーブにポンプ給送した。重合が開始した (70 KPa の圧力低下で検出される) 後、反応期間全体を通じて 0.089 M の過硫酸カリウムの溶液を 10 ml/min の速度でポンプ給送した。又 P P V E を 4.1 MPa の一定圧力に保つために反応期間全体にわたって 0.2 ml/min の速度で添加し、T F E の添加速度を 0.050 kg/min に保持するために攪拌機の速度を変化させた。7.93 kg の T F E がオートクレーブに添加された後 (重合の開始後)、T F E、P P V E 及び過硫酸アンモニウム溶液の添加を停止した。攪拌機を止め、オートクレーブのジャケットに冷却水を添加し、反応器のガス抜きを行った。次いでオートクレーブを N_2 で洗浄して残留する単量体を除き、水性分散物をオートクレーブから排出した。

激しく攪拌して分散物を凝固させフラフ状の三元共重合体を生成させた。フラフ状物を加圧下に絞って部分的に脱水し、次いで 150 $^{\circ}$ C で乾燥し

て残りの水分を除去し、次いでフラフ状物を空気及び水の存在で2時間350-370℃に加熱し、TFE/HFP/PPVE三元共重合体の発泡状塊を得た。回転するナイフ状刃を持つ切断機を用いて、この塊を小片に細断した。総ての試験はこうして得られた細断物について行なわれた。

比較実施例 C

容積36ℓの清潔な、ステンレス鋼製の、水平な攪拌機付きオートクレーブ中に、22.7kgの脱塩水と20gのペルフルオロカプリレート(C₄-C₁₀)-エタンスルホン酸(平均=C₈)の混合物を水で450gに希釈して入れた。オートクレーブを閉じ、95℃に加熱し、N₂で4.1MPaの圧力を掛け、漏れを試験した。温度が65℃となるまでオートクレーブを十分に冷却する。オートクレーブを真空とし、テトラフルオロエチレン(TFE)で三回洗浄し再度減圧とした。攪拌機を始動し、38rpmで回転させた。オートクレーブの温度を95℃に上げた。オートクレーブをヘキサフルオロプロピレン(HFP)で2.9MPa

に加圧し、次いでEで最終圧力4.1MPaまで加圧した。脱塩水に溶かして新しく調製した0.0175Mの過硫酸アンモニウム溶液を6分間にわたって50ml/minの速度でオートクレーブにポンプ給送した。重合が開始した(70KPaの圧力低下で検出される)後、反応期間全体を通じて0.059Mの過硫酸カリウムの溶液を10ml/minの速度でポンプ給送した。TFEは4.1MPaの一定圧力に保つために反応期間全体にわたって添加され、TFEの添加速度を0.050kg/minに保持するために攪拌機の速度を変化させた。7.93kgのTFEがオートクレーブに添加された後(重合の開始後)、TFE及び過硫酸カリウム溶液の添加を停止した。攪拌機を止め、オートクレーブのジャケットに冷却水を添加し、反応器のガス抜きを行った。次いでオートクレーブをN₂で洗浄して残留する単量体を除き、水性分散物をオートクレーブから排出した。

激しく攪拌して分散物を凝固させフラフ状の共重合体を生成させた。フラフ状物を加圧下に絞っ

て部分的に脱水し、次いで150℃で乾燥して残りの水分を除去した。次いでフラフ状物を空気及び水の存在で2時間350-370℃に加熱し、TFE/HFP共重合体の発泡状塊を得た。回転するナイフ状刃を持つ切断機を用いて、この塊を小片に細断した。総ての試験はこうして得られた細断物について行なわれた。

実施例2の三元共重合体及び比較実施例Cの共重合体の性質は第2表に示されている。

実施例	重量%		溶解粘度 ($\times 10^{-3}$ Pa-s)	溶解点 (°C)	MIT曲げ試験寿命 (サイクル)	特許出願人	代理人
	HFP	PPVE					
実施例 2	13.3	0.7	4.2	251	14,400	イー・アイ・デュボン・デ・ニモアス・ アンド・カンパニー	井理士 小田島 吉 外1名
比較例 C	14	-	4.0	250	6,000		